

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3914437号
(P3914437)

(45) 発行日 平成19年5月16日(2007.5.16)

(24) 登録日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(51) Int.C1.

F 1

C09D 201/10	(2006.01)	C09D 201/10
C09D 5/16	(2006.01)	C09D 5/16
C09D 135/00	(2006.01)	C09D 135/00
C09D 143/04	(2006.01)	C09D 143/04
C09D 201/06	(2006.01)	C09D 201/06

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-578566 (P2001-578566)
 (86) (22) 出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/003516
 (87) 国際公開番号 WO2001/081489
 (87) 国際公開日 平成13年11月1日 (2001.11.1)
 審査請求日 平成14年10月31日 (2002.10.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-123277 (P2000-123277)
 (32) 優先日 平成12年4月24日 (2000.4.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 599076424
 B A S F コーティングスジャパン株式会社
 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296番地
 (73) 特許権者 000227342
 日東化成株式会社
 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番
 14号
 (74) 代理人 100087594
 弁理士 福村 直樹
 (72) 発明者 舛岡 茂
 日本国神奈川県横浜市保土ヶ谷区瀬戸ヶ谷
 町 138-6-102
 (72) 発明者 松原 義朗
 日本国神奈川県横浜市保土ヶ谷区瀬戸ヶ谷
 町 138-6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防汚塗料、防汚塗膜、浸水構造体及び防汚方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 分子内に、少なくとも1つの、一般式(1)

$$R^1$$

|

- C O O - S i - R² ... (1)

|

R³

10

[式中、R¹～R³はそれぞれ炭素数3～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基より成る群から選択される基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。]で表されるトリ有機珪素エステル基を有する有機珪素エステル基含有重合体の一種又は二種以上と、

B) 分子内に、少なくとも1つの、一般式(2)

- C O O - M - X ... (2)

[式中、MはCu、Zn、Ca及びMgより成る群から選択される一種の金属を、またXは有機酸残基、又はヒドロキシ基を表す。]

で表される金属カルボキシレート基を有する金属カルボキシレート基含有重合体の一種又

20

14

は二種以上とを含有することを特徴とする防汚塗料。

【請求項 2】

前記有機珪素エステル基含有重合体が、トリ有機珪素エステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、マレイン酸エステル共重合体及びフマール酸エステル共重合体より成る群から選択される少なくとも一種の重合体である請求項 1 に記載の防汚塗料。

【請求項 3】

前記金属カルボキシレート基含有重合体が、金属カルボキシレート基を有する（メタ）アクリル酸金属塩共重合体、マレイン酸金属塩共重合体及びフマール酸金属塩共重合体より成る群から選択される少なくとも一種の重合体である請求項 1 又は 2 に記載の防汚塗料。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の防汚塗料から形成されて成ることを特徴とする防汚塗膜。

10

【請求項 5】

海水と接触する船舶外板又は水中構造物の表面が前記請求項 4 に記載された防汚塗膜であることを特徴とする浸水構造体。

【請求項 6】

海水と接触する船舶外板又は水中構造物の表面に前記請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の防汚塗料を塗布して防汚塗膜を形成することを特徴とする防汚方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

20

本発明は、防汚塗料、防汚塗膜、浸水構造体及び防汚方法に関し、更に詳しくは、海水等に浸水する部分に生物等の付着を防止することのできる防汚塗膜、そのような防汚塗膜を形成することのできる防汚塗料、その防汚塗料を用いて形成された防汚塗膜を有する浸水構造体及び海水等に浸水する部分に生物等の付着を防止する防汚方法に関する。

背景技術

海水中に浸漬されている船底、ブイ、漁網等の海中物体の表面には、フジツボ、セルプラ、イガイ、藻類等の付着によって種々の支障が起こる。それらの生物による汚損を防止することを目的として、海中物体の表面に生物が付着するのを防止する塗料が塗布されることは良く知られている。海洋生物の付着を防止する塗料の最も代表的なものとして、有機錫ポリマーを用いた塗料が挙げられる。有機錫ポリマーを用いた塗料は、ポリマーに結合している有機錫基が海水中で加水分解することにより塗膜が溶解し、塗膜表面の活性を長期にわたって維持することができるので、加水分解型塗料と言われ、これまで広く使われてきた。しかし、有機錫化合物による環境汚染の懸念から、この有機錫ポリマーを用いた塗料の使用が規制されている。

30

この有機錫ポリマーに替わる加水分解型ポリマーとしては、特公平 5-32433 号公報、特開昭 63-215780 号公報、特開平 7-102193 号公報、及び特開平 8-199095 号公報等に示されているような有機珪素エステル基含有ポリマー、並びに特公平 6-23319 号公報、特公平 6-67975 号公報、特公平 7-64985 号公報、及び特開平 8-209005 号公報等に示されているような金属カルボキシレート基含有ポリマー等が提案されている。

有機珪素エステル基含有ポリマーは、有機錫ポリマーに近い塗膜の溶解性を示すので、防汚効果が長期間にわたって持続する。しかしながら、この有機珪素エステル基含有ポリマーは有機錫ポリマーにくらべて初期における塗膜の溶解性が小さいので、生物活性の強い海域や水温の低い海域に浸漬する海中物体の表面には、たとえ前記有機珪素エステル基含有ポリマーが塗工されていたとしても、生物が短時間の内に付着してしまうことがあった。また、金属カルボキシレート基含有ポリマーは、初期における塗膜の溶解性は大きいが、長期間が経過すると次第に塗膜の溶解性が小さくなってしまい、1 年から 1 年半が経過すると塗膜の溶解性が殆どなくなってしまい、その結果として海中物体の表面に生物が付着してしまう問題があった。

また、有機珪素エステル基と金属カルボキシレート基との両方を同一分子鎖内に含有する

40

50

ポリマーが提案されている（特開平10-168350号公報）。

しかし、このようなポリマーは、それぞれの欠点を補うような性能を有していなかった。更に、このポリマーを合成するためには、有機珪素エステル基含有モノマーと金属カルボキシレート含有モノマーとを、アルコール等の親水性溶剤中で共重合する必要がある。そうすると、このような親水性溶剤中では、有機珪素エステルは水分と容易に反応して加水分解するので、得られるポリマーを含有するワニスを長期保存すると塗膜の耐水性が悪くなったり、塗膜溶解が早くなったりする問題があった。

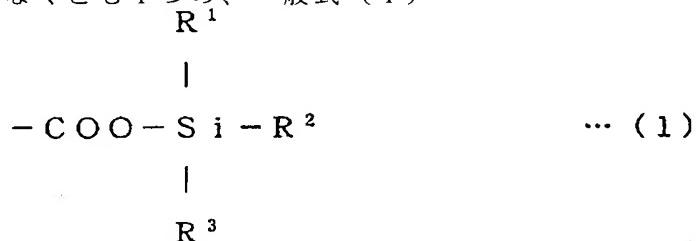
本発明は、前記の点に鑑みて、長期保存が可能で、塗膜物性及び塗膜の耐水性が優れ、初期は勿論のこと、長期にわたって安定した塗膜の溶解性と防汚性能を維持できる防汚塗料を提供することを課題とする。

本発明は、海水等に浸水する部分に生物等の付着を防止することのできる防汚塗膜を提供すること、そのような防汚塗膜を形成することのできる防汚塗料を提供すること、その防汚塗料を用いて形成された防汚塗膜を有する浸水構造体を提供すること、及び海水等に浸水する部分に生物等の付着を防止する防汚方法を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明は、

A) 分子内に、少なくとも1つの、一般式(1)



[式中、R¹～R³はそれぞれ炭素数3～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基より成る群から選択される基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。]で表されるトリ有機珪素エステル基を有する有機珪素エステル基含有重合体の一種又は二種以上と、

B) 分子内に、少なくとも1つの、一般式(2)



[式中、MはCu、Zn、Ca及びMgより成る群から選択される一種の金属を、またXは有機酸残基、又はヒドロキシ基を表す]

で表される金属カルボキシレート基を有する金属カルボキシレート基含有重合体の一種又は二種以上とを含有することを特徴とする防汚塗料であり、

前記防汚塗料の好適な態様において、前記有機珪素エステル基含有重合体が、トリ有機珪素エステル基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、マレイン酸エステル共重合体及びフマール酸エステル共重合体より成る群から選択される少なくとも一種の重合体であり、

前記防汚塗料の好適な態様において、前記金属カルボキシレート基含有重合体が、金属カルボキシレート基を有する（メタ）アクリル酸金属塩共重合体、マレイン酸金属塩共重合体及びフマール酸金属塩共重合体より成る群から選択される少なくとも一種の重合体であり、

また、本発明は、前記防汚塗料から形成されて成ることを特徴とする防汚塗膜であり、また、本発明は、海水と接触する船舶外板又は水中構造物の表面が前記防汚塗膜であることを特徴とする浸水構造体であり、

また、本発明は、海水と接触する船舶外板又は水中構造物の表面に前記防汚塗料を塗布して防汚塗膜を形成することを特徴とする防汚方法である。

発明を実施するための最良の形態

(1) 防汚塗料

本発明に係る防汚塗料は、特定の有機珪素エステル基含有重合体と特定の金属カルボキシ

10

20

30

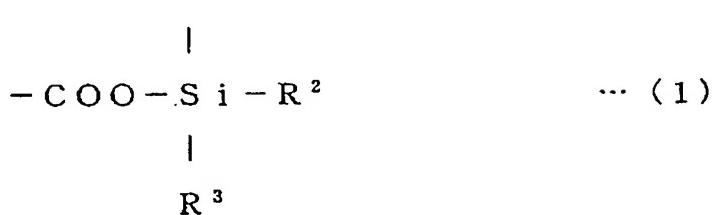
40

50

レート基含有重合体とを含有する。

前記有機珪素エステル基含有重合体は、

A) 分子内に、少なくとも1つの、一般式(1)



10

[式中、R¹～R³はそれぞれ炭素数3～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基より成る群から選択される基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。]で表されるトリ有機珪素エステル基を有する有機珪素エステル基含有重合体を含有する。本発明に係る防汚塗料は、この有機珪素エステル基含有重合体の一種類が含有されていてもよく、又、二種類以上の有機珪素エステル基含有重合体が含有されていても良い。

本発明におけるトリ有機珪素エステル基含有重合体としては、前記一般式(1)で表されるトリ有機珪素エステル基を有する有機珪素単量体(以下単量体Aという)の一種又は二種以上の重合体(以下重合体Aという)と、上記単量体Aの一種又は二種以上と、これと共に重合可能なビニル系単量体(以下単量体Bという)の一種又は二種以上との共重合体(以下共重合体ABという)を挙げができる。

20

前記トリ有機珪素エステル基含有重合体は、必要に応じて、重合体Aと共に重合体ABとを併用しても良い。

一般式(1)においてR¹、R²、及びR³で表されるアルキル基としては炭素数が3から18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられる。アルキル基の具体例としては、例えば、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、及びステアリル基等が挙げられる。

R¹、R²及びR³で表されるアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、メトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、クロロフェニル基、及びナフチル基等の未置換のアリール基、並びにアルキル基、アルコキシ基、若しくはハロゲン原子等の置換基の一種又は二種以上で置換されたアリール基等が挙げられる。

30

R¹、R²及びR³で表されるアラルキル基としては、例えばベンジル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルエチル基、メチルベンジル基、フェノキシベンジル、クロロベンジル等、未置換のアラルキル基又はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基の一種又は二種以上で置換されたアラルキル基等が挙げられる。

塗膜の耐水性の観点から、R¹、R²及びR³で表されるアルキル基は炭素数が3～18であることが望ましい。

本発明で使用する単量体Aとしては、例えば一般式(1)で表されるトリ有機珪素エステル基を有するところの、(メタ)アクリレート、マレート、イタコネート及びスマレート等が挙げられる。前記(メタ)アクリレート、マレート、イタコネート、及びスマレートは、一般式(1)で表されるトリ有機珪素エステル基を1つ有していてもよく、2つ有していてもよい。1つの場合、残りのカルボキシル基もエステル化されているのが良く、その場合のアルコール残基部分としては、前記のR¹～R³について例示した炭素数3～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基等が挙げられる。

40

単量体Aとしては、例えばトリn-プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリi-プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリn-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリi-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリs-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリシクロヘキシルシリル(メタ)アクリ

50

レート、トリベンジルシリル（メタ）アクリレート、トリ2-エチルヘキシルシリル（メタ）アクリレート、ジ*i*-プロピル*n*-ブチルシリル（メタ）アクリレート、ジ*i*-プロピルラウリルシリル（メタ）アクリレート、*n*-ブチルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、ラウリルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、及びステアリルジフェニルシリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル、ビス（トリ*i*-プロピルシリル）マレート、ビス（トリ*n*-ブチルシリル）マレート、ビス（*t*-ブチルジフェニルシリル）マレート、トリ*i*-プロピルシリルメチルマレート、トリ*i*-プロピルシリル*n*-ブチルマレート、トリ*i*-プロピルシリルペンチルマレート、トリ*n*-ブチルシリルラウリルマレート、及びトリ*n*-ブチルシリルアウテアリルマレート等のマレイン酸エステル、ビス（トリ*i*-プロピルシリル）イタコネート、ビス（トリ*n*-ブチルシリル）イタコネート、ビス（*t*-ブチルジフェニルシリル）イタコネート、トリ*i*-プロピルシリルメチルイタコネート、トリ*i*-プロピルシリル*n*-ブチルイタコネート、トリ*i*-プロピルシリルペンチルイタコネート、トリ*n*-ブチルシリルラウリルイタコネート、及びトリ*n*-ブチルシリルステアリルイタコネート等のイタコン酸エステル、並びにビス（トリ*i*-プロピルシリル）フマレート、ビス（トリ*n*-ブチルシリル）フマレート、ビス（*t*-ブチルジフェニルシリル）フマレート、トリ*i*-プロピルシリルメチルフマレート、トリ*i*-プロピルシリル*n*-ブチルフマレート、トリ*i*-プロピルシリルペンチルフマレート、トリ*n*-ブチルシリルラウリルフマレート、及びトリ*n*-ブチルシリルステアリルフマレート等のフマル酸エステル等が挙げられる。

単量体Aと共に重する単量体Bとしては、上記の単量体Aと共に重合可能な他の単量体であり、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシメチル（メタ）アクリレート、4-メトキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、及びジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類、ジメルマレート、ジエチルマレート、ジ*n*-ブチルマレート、ジ*i*-ブチルマレート、ジ*t*-ブチルマレート、ビス（2-エチルヘキシル）マレート、ジラウリルマレート、ジステアリルマレート、ジフェニルマレート、ジベンジルマレート、ジシクロヘキシルマレート、及びビス（2-メトキシエチル）マレート等のマレイン酸エステル類、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジ*n*-ブチルイタコネート、ジ*i*-ブチルイタコネート、ジ*t*-ブチルイタコネート、ビス（2-エチルヘキシル）イタコネート、ジラウリルイタコネート、ジステアリルイタコネート、ジフェニルイタコネート、ジベンジルイタコネート、ジシクロヘキシルイタコネート、及びビス（2-メトキシエチル）イタコネート等のイタコン酸エステル類、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジ*n*-ブチルフマレート、ジ*i*-ブチルフマレート、ジ*t*-ブチルフマレート、ビス（2-エチルヘキシル）フマレート、ジラウリルフマレート、ジステアリルフマレート、ジフェニルフマレート、ジベンジルフマレート、ジシクロヘキシルフマレート、及びビス（2-メトキシエチル）フマレート等のフマル酸エステル類、並びに酢酸ビニル、*i*-ブチルビニルエーテル、スチレン、ビニルトルエン、（メタ）アクリロニトリル、及びプロピオン酸ビニル等のビニル系単量体が挙げられる。

本発明における有機珪素エステル基含有重合体は、前記単量体Aの少なくとも一種、又は前記単量体Aの少なくとも一種と前記単量体Bの少なくとも一種とを、重合させることにより得ることができる。

重合反応には通常公知の重合開始剤を使用することができる。

本発明における金属カルボキシレート基含有重合体は、一般式（2）

-COO-M-X

… (2)

10

20

30

40

50

[式中、MはCu、Zn、Ca及びMgより成る群から選択される一種の金属を、またX是有機酸残基、又はヒドロキシ基を表す。]

で示される金属カルボキシレート基を有する。

前記一般式(2)で示される金属カルボキシレート基における金属としては、中でもCu及びZnが好ましい。前記金属カルボキシレート基における有機酸残基は有機酸から水素原子を除いた残基を言う。この有機酸残基としては、脂肪族カルボン酸残基、芳香族カルボン酸残基及び脂環族カルボン酸残基等を挙げることができ、これらの中でも脂肪族カルボン酸残基が好ましい。

本発明における金属カルボキシレート基含有重合体は、一般式(2)で表される金属カルボキシレート基を有する金属カルボキシレート基含有単量体(以下単量体Cという)の一種または二種以上の重合体(以下重合体Cという)、及び上記単量体Cの一種または二種以上と、これと共に重合可能なビニル系単量体(以下単量体Dという)の一種または二種以上との共重合体(以下共重合体CDという)等を挙げができる。

本発明における金属カルボキシレート基含有単量体は、必要に応じて、前記重合体Cと共に重合体CDと併用することもできる。

本発明で使用する単量体Cとしては一般式(2)で表される金属カルボキシレート基を有する(メタ)アクリレート、マレート、イタコネートまたはフマレートなどが挙げられる。(メタ)アクリレート、マレート、イタコネート、フマレートは、一般式(2)で表される金属カルボキシレート基を1つ有していてもよく、2つ有していてもよい。

単量体Cとしては、例えばn-プロピオン酸亜鉛(メタ)アクリレート、オクチル酸亜鉛(メタ)アクリレート、バーサチック亜鉛(メタ)アクリレート、パルミチン酸亜鉛(メタ)アクリレート、ステアリル酸亜鉛(メタ)アクリレート、オレイン酸亜鉛(メタ)アクリレート、ナフテン酸亜鉛(メタ)アクリレート、安息香酸亜鉛(メタ)アクリレート、n-プロピオン酸銅(メタ)アクリレート、オクチル酸銅(メタ)アクリレート、バーサチック酸銅(メタ)アクリレート、パルミチン酸銅(メタ)アクリレート、ステアリン酸銅(メタ)アクリレート、オレイン酸銅(メタ)アクリレート、ナフテン酸銅(メタ)アクリレート、安息香酸銅(メタ)アクリレート、n-プロピオン酸カルシウム(メタ)アクリレート、オクチル酸カルシウム(メタ)アクリレート、ナフテン酸カルシウム(メタ)アクリレート、オクチル酸マグネシウム(メタ)アクリレート、バーサチック酸マグネシウム(メタ)アクリレート、ステアリン酸マグネシウム(メタ)アクリレート、オレイン酸マグネシウム(メタ)アクリレート、ナフテン酸マグネシウム(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ銅、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ亜鉛、(メタ)アクリル酸ヒドロキシマグネシウム、(メタ)アクリル酸ヒドロキシカルシウム、等が挙げられる。

単量体Cと共に重合する単量体Dとしては、上記の単量体Cと共に重合可能な他の単量体であり、具体的な例としては、先に単量体Bとして記載したものと同じ単量体が挙げられる。本発明における金属カルボキシレート基含有重合体は、前記単量体Cの少なくとも一種、又は前記単量体Cの少なくとも一種と前記単量体Dの少なくとも一種とを、重合させることにより得ることができ、また、重合体Cと共に重合体CDとを混合することにより得ることができる。

重合反応には、通常、公知の重合開始剤を使用することができる。重合の形式としては、塊状重合、溶液重合及び乳化重合等のいずれであっても良い。

本発明に係る防汚塗料は、前記有機珪素エステル基含有重合体と、前記金属カルボキシレート基含有重合体とを含有し、さらには、従来から公知の、塗料に通常に含有される成分又は剤を含有していても良い。

この防汚塗料は、前記有機珪素エステル基含有重合体と前記金属カルボキシレート基含有重合体とを防汚塗料全体に対して通常、1～80重量%、好ましくは5～30重量%の割合で含有する。

本発明の防汚塗料に含有されていても良い成分又は剤として、防汚剤を挙げることができる。本発明においては有機珪素エステル基含有重合体及び金属カルボキシレート基含有重

10

20

30

40

50

合体とを含有することにより水中の生物が付着するのを防止することができるのであるが、本発明の防汚塗料に防汚剤を含有させて防汚効果を更に高める必要のある場合もある。この防汚剤には、従来公知のものが広く含まれるが、大別すれば、無機化合物、金属を含む有機化合物および金属を含まない有機化合物がある。

前記無機化合物としては、たとえば、亜酸化銅、銅粉、チオシアノ酸第一銅、炭酸銅、硫酸銅などの銅化合物、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、硫酸ニッケル、銅ニッケル合金などが挙げられる。

金属を含む有機化合物としては、たとえば、有機銅系化合物、有機ニッケル系化合物および有機亜鉛系化合物などがあり、その他マンネブ、マンセブ、プロピネブなども使用できる。有機銅系化合物としては、オキシン銅、ノニルフェノールスルホン酸銅、カッパー・ビス(エチレンジアミン)・ビス(ドデシルベンゼンスルホネート)、酢酸銅、ナフテン酸銅、ビス(ペントクロロフェノール酸)銅、銅ピリチオンなどが、有機ニッケル系化合物としては、酢酸ニッケル、ジメチルジチオカルバミン酸ニッケルなどが、有機亜鉛系化合物としては、酢酸亜鉛、カルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジンクピリチオン、エチレンビスジチオカルバミン亜鉛などが、それぞれ挙げられる。

金属を含まない有機化合物としては、たとえば、N-トリハロメチルチオフタルイミド、ジチオカルバミン酸、N-アリールマレイミド、3-置換アミノ-1, 3-チアゾリジン-2, 4-ジオン、ジチオシアノ系化合物、トリアジン系化合物およびその他のものがある。

N-トリハロメチルチオフタルイミドとしては、N-トリクロロメチルチオフタルイミド、及びN-フルオロジクロロメチルチオフタルイミドなどが、ジチオカルバミン酸としては、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド、N-メチルジチオカルバミンサンアンモニウム、エチレンビス(ジチオカルバミン酸)アンモニウム、及びミルネブなどが、それぞれ挙げられる。

N-アリールマレイミドとしては、N-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)マレイミド、N-4-トリルマレイミド、N-3-クロロフェニルマレイミド、N-(4-n-ブチルフェニル)マレイミド、N-(アニリノフェノール)マレイミド、及びN-(2, 3-キシリル)マレイミドなどが挙げられる。

3-置換アミノ-1, 3-チアゾリジン-2, 4-ジオンとしては、3-ベンジリデンアミノ-1, 3-チアゾリジン-2, 4-ジオン、3-(4-メチルベンジリデンアミノ)-1, 3-チアゾリジン-2, 4-ジオン、3-(2-ヒドロキシベンジリデンアミノ)-1, 3, -チアゾリジン-2, 4-ジオン、及び3-(4-ジメチルアミノベンジリデンアミノ)-1, 3, -チアゾリジン-2, 4-ジオンなどが挙げられる。

ジチオシアノ系化合物としては、ジチオシアノメタン、ジチオシアノエタン、及び2, 5-ジチオシアノチオフェンなどが、トリアジン系化合物としては、2-ジメチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジンなどが、それぞれ挙げられる。

その他の金属を含まない有機化合物としては、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、N, N-ジメチル-N'-ジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オン、N, N-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、テトラメチルチウラムジスルフィド、3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート、2-(メトキシカルボニルアミノ)ベンズイミダゾール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン、ジヨードメチルパラトリルスルホン、フェニル(ビスピリジン)ビスマスジクロライド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、及びトリフェニルボロンピリジンなどが挙げられる。

また、本発明に係る防汚塗料には、防汚剤以外の成分として、弁柄、タルク、及び酸化チタン等の顔料及び染料等の着色剤、水結合剤、塗料で常用されているタレ止め剤、並びに塩素化パラフィン、ジオクチルフタレート、及びトリクレジルfosfateなどの可塑剤、ベンゾフェノン系化合物及びベンゾトリアゾール系化合物などのUV吸収剤、色分か

10

20

30

40

50

れ防止剤、沈降防止剤、消泡剤、並びにシラノール、ポリシロキサン及びアルコキシラン等の種々の添加剤、トールロジン、ガムロジン、及びウッドロジンなどのロジン、水添ロジン、ロジンと無水マレイン酸とを反応させたマレイン化ロジン、ホルミル化ロジン、及び重合ロジンなどのロジン誘導体、並びにカルシウムロジネート、ジンクロジネート、カッパーロジネート、及びマグネシウムロジネート、その他金属化合物とロジンとの反応物などのロジン金属塩などを適宜配合することができる。

本発明の防汚塗料は、前記有機珪素エステル基含有重合体、前記金属カルボキシレート基含有重合体、及び必要に応じて含有される成分又は剤を、それ自体公知の方法により、また公知の機械、器具、装置その外の手段を使用して、混合することにより製造することができる。

10

(2) 防汚塗膜、浸水構造体、防汚方法

本発明に係る防汚塗膜は、本発明に係る防汚塗料を、浸漬構造物の表面に公知の手法により塗布し、乾燥することにより形成されることができる。

前記浸漬建造物としては、海水と接触する船舶（艦船等を含む。）の外板、ブイ及び石油若しくは天然ガス等の天然物掘削架台等の水中構造物等を挙げることができる。前記浸漬建造物における本発明の防汚塗料が塗布される部位、または本発明の防汚塗膜が形成される部位は、水が浸漬する部位である。

本発明の浸水構造体は、したがって、海水と接触する船舶の外板又は水中構造物の表面に本発明の防汚塗膜が形成されて成る。この防汚塗膜の厚みについては特に制限がない。また、本発明の防汚方法は、浸漬建造物における海水と接触する表面に本発明の防汚塗料を塗布することを特徴とする。

20

防汚塗料を塗布する表面には、予めプライマー等が塗布されていても良い。

次に本発明を製造例、実施例及び比較例によって具体的に説明する。例中の部及び%は重量基準である。

(製造例 1)

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン100gを仕込み、窒素雰囲気下で80～90℃に加熱し、この溶液中にトリブチルシリルメタクリレート67.5g、メチルメタクリレート67.5g、2-エチルヘキシルアクリレート15g、及びアゾビスイソブチロニトリル0.4gの混合溶液を2時間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに同温度にて1時間毎にアゾビスイソブチロニトリル0.2gを3回添加して反応させた後、キシレン50gを加えることにより、有機珪素エステル基含有共重合体溶液（ワニスA-1）を得た。得られたワニスは、加熱残分が50.3%、粘度が280cps/25℃であった。

30

(製造例 2)

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン100gを仕込み、窒素雰囲気下で80～90℃に加熱し、この溶液中にトリ-*i*-プロピルシリルメタクリレート97.5g、メチルメタクリレート37.5g、2-メトキシエチルアクリレート15g、及びアゾビスイソブチロニトリル0.4gの混合溶液を2時間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに同温度にて、1時間毎にアゾビスイソブチロニトリル0.2gを3回添加して反応させた後、キシレン50gを加えることにより、有機珪素エステル基含有共重合体溶液（ワニスA-2）を得た。得られたワニスは、加熱残分が49.9%、粘度が250cps/25℃であった。

40

(製造例 3)

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン100gを仕込み、窒素雰囲気下で80～90℃に加熱し、この溶液中に*t*-ブチルジフェニルシリルアクリレート45g、メチルメタクリレート37.5g、2-メトキシエチルメタクリレート67.5g、及びアゾビスイソブチロニトリル0.4gの混合溶液を2時間かけて滴下した。

滴下終了後、窒素雰囲気下、さらに同温度にて、1時間毎にアゾビスイソブチロニトリル

50

0.4を3回添加して反応させた後、キシレン50を加えることにより、有機珪素エステル基含有共重合体溶液（ワニスA-3）を得た。得られたワニスは、加熱残分が49.5%、粘度が350cps/25℃であった。

（製造例4）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン100g及びn-ブタノール20gを加えて100～110℃に加温した後、窒素雰囲気下でアクリル酸25.7g、エチルアクリレート57.8g、メチルメタクリレート16.5g、及びアゾビスイソブチロニトリル3gの混合溶液を4時間にわたって滴下した。滴下終了後30分が経過するまで110℃に保温し、キシレン20g、n-ブタノール10g、及びアゾビスイソブチロニトリル0.5gの混合溶液を1時間にわたり滴下し、滴下後2時間が経過するまで保温した。
10

次いで、滴下ロートをデカンターに替え、プロピオン酸銅18.5g、ナフテン酸25g、及び脱イオン水50gを加え、100℃に加熱し、反応して生成するプロピオン酸と水とを除去し、金属カルボキシレート含有共重合体溶液（ワニスB-1）を得た。得られたワニスは、加熱残分が50.3%、粘度が185cps/25℃であった。

（製造例5）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、酢酸ブチル50g及びブタノール50gを加えて100～110℃に加温した後、窒素雰囲気下でアクリル酸10.8g、エチルアクリレート64.2g、メチルメタクリレート75g、及びアゾビスイソブチロニトリル3gの混合溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後から1時間が経過するまで110℃に保温し、酢酸ブチル30gとアゾビスイソブチロニトリル0.5gとの混合溶液を1時間かけて滴下した。次いで、酸化亜鉛12g、ブタノール20g及び水1.5gを添加し、120℃で10時間反応させて金属カルボキシレート含有共重合体溶液（ワニスB-2）を得た。得られたワニスは、加熱残分が50.9%、粘度が430cps/25℃であった。
20

（比較製造例1）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン60g及びプロピレングリコールメチルエーテル45gを仕込み、100～110℃に加温した後、窒素雰囲気下でトリブチルシリルメタクリレート67.5g、メチルメタクリレート45g、2-エチルヘキシルアクリレート30g、アクリル酸マグネシウム7.5g、及びt-ブチルパーオクトエート3gの混合溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、t-ブチルパーオクトエート1.5gとキシレン15gとの混合溶液を2時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した後にキシレン30gを添加して、有機珪素エステル基・金属カルボキシレート基含有共重合体溶液（ワニスC-1）を得た。得られたワニスは、加熱残分が50.1%、粘度が380cps/25℃であった。
30

（実施例1～8、比較例1～5）

製造例1～5及び比較製造例1で製造したワニスA-1、A-2、A-3、B-1、B-2及びC-1を用いて表1及び表2に示す配合割合により、本発明の防汚塗料及び比較防汚塗料を調製した。

(表1)

	成 分	実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
重 合 体 溶 液	A-1	25	20	15						40	35			
	A-2				25	20	15	10			35			
	A-3							10				35		
	B-1	10	15	20					5				35	
	B-2				10	15	15	15						
	C-1													35
顔 料	(a)	40	40	40	35	35	35	35		35	35	35	40	40
	(b)		.		5	5	5		5	5	5	5		.
	(c)	2	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2
	(d)	2	2	2	2	2	2	2		2	2	2	2	2
	(e)	3	3	3	3	3	3	3	5	3	3	3	3	3

10

20

(表2)

	成 分	実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
他	(f)						2							
樹	(g)													
脂	(h)							2						
可	(i)	1	1	1						1	1	1		
塑	(j)				1	1	1							
剤	(k)							1				1	1	
有	(l)	3				3				3				
機	(m)		3				3				3			
薬	(n)			3							3		3	
剤	(o)				3			3					3	
	(p)								15					
分	(q)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
散														
剂														
溶	(r)	13	13	13	13	13	10	10	24	13	13	5	5	5
媒	(s)						6	6				8	8	8

表1及び表2についての註.

- (a) ; 亜酸化銅、
 (b) ; 酸化亜鉛、
 (c) ; 酸化チタン、
 (d) ; ベンガラ、
 (e) ; タルク、
 (f) ; ロジン、
 (g) ; ロジン亜鉛塩、
 (h) ; ルトナールA-25、
 (i) ; トリクロレジルホスフェート、
 (j) ; ジオクチルフタレート、
 (k) ; 塩素化パラフィン、
 (l) ; テトラクロロイソルタロニトリル、
 (m) ; 3, 4-ジクロロフェニル-1, 1-ジメチルウレア、
 (n) ; 2-メルカプトピリジンN-オキシド亜鉛塩、
 (o) ; 2-メルカプトピリジンN-オキシド銅塩、
 (p) ; トリフェニルボロンピリジン塩、
 (q) ; ディスパロン#4300、

10

20

30

40

50

(r) ; キシレン、
 (s) ; 酢酸ブチル
 (塗膜溶解性試験)

水槽の中央に直径 318 mm 及び高さ 440 mm の回転ドラムを取り付け、これをモーターで回転できるようにした。次に海水の温度を一定に保つため、加温装置および冷却装置を、また、海水の pH を一定に保つための PH 自動コントローラーを取り付けた。

実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4 で得られた各防汚塗料を硬質塩ビ板 (75 × 150 × 1 mm) 上に乾燥膜厚で約 200 ミクロンになるように塗布した後、40 °C で一日乾燥させた。尚、比較例 5 の防汚塗料は増粘し、ゲル化したため塗布できなかった。

この防汚塗料を塗布した試験板を上記装置の回転ドラムに塗膜が海水と接触するように固定して、約 20 ノットの速度で海水中で回転させた。その期間中海水温度は 25 °C に、pH は 8.0 ~ 8.2 に保ち一週間ごとに海水を入れ替えた。一定期間毎に各試験板の防汚塗料の膜厚を顕微鏡で測定し、初期の膜厚との差から溶解した塗膜厚を計算した。塗膜溶解量は各サンプルにつき 3 点を測定してその平均値で表した。塗膜溶解量は 1 ヶ月当たりの溶解量 (μ / 月) で表す。結果を表 3 に示す。

(表 3)

	塗膜溶解量 (μ / 月)						備考
	1ヶ月 後	3ヶ月 後	6ヶ月 後	12ヶ月 後	18ヶ月 後	24ヶ月 後	
実施 例 1	3.5	3.8	4.0	4.5	4.8	4.8	
同 2	5.1	5.0	5.3	4.9	4.7	4.5	
同 3	5.8	5.8	4.9	4.3	3.9	3.7	
同 4	6.0	5.5	5.3	4.4	3.8	3.2	
同 5	4.5	4.6	4.8	4.4	4.3	4.5	
同 6	8.2	8.5	7.5	6.8	6.2	6.0	
同 7	5.7	6.2	6.0	5.5	5.8	5.4	
同 8	6.6	6.3	6.4	6.4	6.6	6.6	
比較 例 1	1.1	1.0	1.3	1.9	2.2	2.5	
同 2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.8	1.0	
同 3	25.3	14.5	10.1	2.1	1.1	0.9	
同 4	17.1	12.3	7.4	6.4	5.8	5.1	12ヶ月後 に塗膜 にクラック
同 5	—	—	—	—	—	—	

実施例1～8、比較例1～4で得られた各防汚塗料を硬質塩ビ板（100×200×2m）の両面に乾燥膜厚で約200ミクロンになるように塗布した。尚、比較例5の防汚塗料は増粘し、ゲル化したため塗布できなかった。

この試験板を三重県尾鷲市の海面下1mに浸漬して付着生物による試験板の汚損を36ヶ月観察した。結果を表3に示す。実施例1～8のいずれにおいても、「海苔」、「フジツボ」及び「セルプラ」の付着が見られず、比較例のいずれにおいてもこれらの付着があつた。

(表4)

	防汚効果					
	3ヶ月後	6ヶ月後	9ヶ月後	12ヶ月後	18ヶ月後	24ヶ月後
実施例1	0	0	0	0	0	0
実施例2	0	0	0	0	0	0
実施例3	0	0	0	0	0	0
実施例4	0	0	0	0	0	0
実施例5	0	0	0	0	0	0
実施例6	0	0	0	0	0	0
実施例7	0	0	0	0	0	0
実施例8	0	0	0	0	0	0
比較例1	0	10	50	100	100	100
比較例2	0	30	70	100	100	100
比較例3	0	0	0	10	30	50
比較例4	0	0	0	10	30	70
比較例5	—	—	—	—	—	—

産業上の利用可能性

本発明によると、初期から長期にわたって安定した塗膜溶解性と防汚性能とを有し、しかも塗膜物性及び耐水性に優れた防汚塗膜を提供することができ、そのように優れた防汚塗膜を形成することのできる長期保存の可能な防汚塗料を提供することができ、このような防汚塗膜を形成することによりフジツボ等の水中微生物が容易に付着することのない浸水構造体を提供することができ、海水と接触する船舶外板又は水中構造物の表面にフジツボ等の水中微生物が付着するのを防止する防汚方法を提供することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 毛利 喜代美
日本国兵庫県神戸市北区鹿の子台北町5丁目23-12
(72)発明者 岡 政幸
日本国兵庫県神戸市東灘区本山中町2丁目11-22

審査官 滝口 尚良

(56)参考文献 特開平09-286933 (JP, A)
特開平10-219148 (JP, A)
特開平07-102193 (JP, A)
特開昭63-215780 (JP, A)
特開平08-209005 (JP, A)
特開平08-199095 (JP, A)
特公平05-032433 (JP, B2)
特開2001-026729 (JP, A)
特開2001-026621 (JP, A)
特開2000-265107 (JP, A)
特開2000-248228 (JP, A)
特開2001-081147 (JP, A)
特開2000-248029 (JP, A)
特開平10-030071 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C09D1/00-201/10